

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-132973
(43)Date of publication of application : 16.06.1987

(51)Int.Cl. C09D 3/80
// C08F220/14

(21)Application number : 60-273668 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC
(22)Date of filing : 05.12.1985 (72)Inventor : SAKAMOTO HIROSHI
MARUYAMA KAZUYOSHI

(54) COATING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled composition of high performance in adhesivity, plasticizer migration resistance and alcohol resistance, essentially comprising a copolymer resin with glass transition point and number-average molecular weight falling in specific ranges, respectively, prepared by copolymerization between a COOH group-contg. monomer, methyl methacrylate, etc.

CONSTITUTION: The objective composition essentially comprising a copolymer resin with a glass transition point falling between 60 and 110° C (pref. 25 and 95° C) and number-average molecular weight 5,000 and 50,000 (pref. 15,000 and 35,000), prepared by copolymerization between (A) 0.5W15wt% of a copolymerizable monomer having in the molecule carboxyl group [e.g. (meth) acrylic acid]. (B) 50W90wt% of methyl methacrylate and (C) 0W49.5wt% of another copolymerizable monomer [e.g. 1W22C alkyl (meth)acrylate].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-132973

⑬ Int.Cl.
C 09 D 3/80
// C 08 F 220/14

識別記号 P F Y
MMB

庁内整理番号 6516-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑯ 特願 昭60-273668

⑰ 出願 昭60(1985)12月5日

⑱ 発明者 阪本 浩 奈良県生駒郡斑鳩町興留9-3-5
⑲ 発明者 丸山 一芳 大阪府泉南郡熊取町大字五門312-124
⑳ 出願人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
㉑ 代理人 弁理士 高橋 勝利

明細書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(a) 分子中に1個以上のカルボキシル基を有する共重合可能な单量体の0.5~15重量%と、(b) メチルメタクリレートの50~90重量%と、(c) その他の共重合可能な单量体の0~49.5重量%とを、合計が100重量%となるように重合させて得られる、ガラス転移点が60~110°Cで、かつ数平均分子量が5,000~50,000なる共重合樹脂を必須の成分として含んで成る、プラスチックス塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関するものであり、さらに詳細には、カルボキシル基含有共重合性单量体とメチルメタクリレートとを必須の成分とする特定の共重合体を含んで成る、耐可塑剤移行性、耐摩耗性および耐アルコール性にすぐれたプラスチックス塗料用樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来業界化合物を含むラッカー型塗料は、乾燥性、作業性および耐溶剤性などにすぐれているという特長を有するものであるために、その用途も多方面に亘っている。

とくに最近では、種々の分野においてプラスチック化が進むにつれ、プラスチックス成形品が多量に使用されている。

ところで、プラスチックスが使われている従来の家庭製品の塗装物にあっては、たとえば塩気配管などがこれらの塗装面に接触し、塩ビコード中の可塑剤が塗膜の方に移行して塗膜が軟化し、ひいては塩ビコード跡がついたり、塗膜が軟化溶解したりして素地が露出するに至るなどの、いわゆる耐可塑剤移行性の点で十分ではない、というのが実状である。

したがって、本発明が解決しようとする問題点は、こうした家庭製品などにおける、たとえば塩ビコードからの可塑剤の移行性に対するレベルアップ化への展望に応えるにある。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明者らは上述した如き従来技術における、とりわけプラスチックスに施されている従来のラッカー型塗料による塗装における種々の欠点の存在に鑑みて鋭意検討した結果、カルボキシル基含有共重合性単量体を用いて共重合樹脂中に酸基の導入された特定の共重合樹脂を必須の成分とし、さらに顔料をはじめとする公知慣用の各種塗料用添加剤成分および/または複数系化合物をも配合せしめた形の樹脂組成物をポリスチレン樹脂やABS樹脂などの各種プラスチックス成形品に塗装したものが、すぐれた付着性を有すると共にすぐれた耐可塑剤移行性、耐摩耗性および耐アルコール性をも有する塗膜を与えることを見出しつつ、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は必須の成分として、分子中に1個以上のカルボキシル基を有する共重合可能な単量体(a)の0.5~1.5重量%と、メチルメタクリレート(b)の50~90重量%と、その他の共重合可能な単量体(c)の0~49.5重量%とを合計が100重量%となるように重合させて得られる、ガラス転移点(Tg)が60~110

度、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリジル(メタ)アクリレート、ステレン、n-ブチルステレン、n-メチルステレン、ビニルトルエンまたは(メタ)アクリロニトリルなどがあるが、好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートまたはステレンなどであり、これらは単独使用でも2種以上の併用でもよい。

また、共重合可能な不飽和二重結合を有する不飽和ポリエステル樹脂もかかる他の共重合性単量体(c)の一つとして使用できる。

そして、前掲されたカルボキシル基含有共重合性単量体(a)の使用量としては0.5~1.5重量%、好ましくは1~1.0重量%なる範囲内が適当であるし、メチルメタクリレート(b)の使用量としては50~90重量%、好ましくは60~85重量%なる範囲内が適当であり、さらに前掲された如き他の共重合性単量体(c)の使用量としては0~49.5重量%、好ましくは14~30重量%

で、かつ数平均分子量(M_n)が5,000~50,000なる共重合樹脂を含んで成る、プラスチックス塗料用樹脂組成物を提供しようとするものである。

ここにおいて、まず上記したカルボキシル基含有共重合性単量体(a)として代表的なものには、(メタ)アクリル酸、イダコン酸、フマル酸または(無水)マレイン酸などがあり、これらは単独使用でも2種以上の併用もよい。

これらの中で無水マレイン酸などの酸無水物はそれ自体、この定義に従わないものではあるけれども、カルボキシル基含有共重合性単量体(a)同様、目的とする共重合樹脂中に酸基(カルボキシル基)を導入せしめる点においては格別の相違を認めないものであるから、本発明においては酸無水物も包含されるもの理解されたい。

次に、前記した他の共重合性単量体(c)として代表的なものには、C₁~C₈なるアルキル基をもったアルキル(メタ)アクリレート、n-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、n-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシメチル(メタ)アクリレ

なる範囲内が適当である。

単量体(a)の使用量が0.5重量%未満である場合には、耐可塑剤移行性の点で十分ではなくなるし、逆に1.5重量%を超える場合には、耐アルコール性に悪影響を及ぼすようになるので、いずれも好ましくない。

他方、メチルメタクリレート(b)の使用量が50重量%未満である場合には、いくら単量体(a)を最大限で使用しても耐可塑剤移行性の向上には寄与し得なくなるし、逆に90重量%を超える場合には、塗膜にクラックの発生が認められるようになるので、いずれも好ましくない。

かかる単量体組成を以て得られる共重合樹脂としてはまず、そのTgが60~110°C、好ましくは75~95°Cなる範囲内にあることが必極であり、単量体の選択もこりした点から為されるべきであり、60°Cよりも低いものでは耐可塑剤移行性や耐摩耗性などの点で十分ではなくなるし、逆に110°Cよりも高いものはリコート・クラックの発生が見られ易くなるので、いずれも好ましくない。

共重合体のガラス転移点(絶対温度)をTgとし、

W_n および T_{g_n} をそれぞれ、任意の構成単量体の重量およびそれに対応する任意単量体から得られる単独重合体のガラス転移点（絶対温度）とするとき、次の如き実験式にて与えられた処により、求めるべき共重合体の T_g は容易に算出されるから、これにより決定すればよい。

$$1/T_g = \sum W_n / T_{g_n} \quad (1)$$

しかも、当該共重合樹脂はその M_n が 5,000～50,000、好ましくは 15,000～35,000 なる範囲内にあることも必要である。

5,000 よりも低分子量のものでは耐摩耗性の点で十分でなくなるし、逆に 50,000 よりも高分子量のものではスプレー作業性の点で十分なものが得難くなるので、いずれも好ましくない。

当該共重合樹脂を調整するには公知慣用の重合法が採用できるが、好ましくは溶液重合が適当であり、前述した如き単量体を用い、溶剤としてたとえばトルエンもしくはキシレンの如き芳香族炭化水素、酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如きエスチル類、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如きケト

また、塗装方法としては刷毛塗り、スプレー塗装またはロール塗装などの如き公知慣用の方法が採用できる。

かくして得られる本発明の塗料用樹脂組成物はプラスチック成形品、とくにポリスチレン樹脂または ABS 樹脂などの成形品に対して強固な付着能を示す、しかも耐可塑剤移行性、耐摩耗性および耐アルコール性などにもすぐれる塗膜を与えるものである。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例および比較例により一層具体的に説明するが、以下において部および多くは特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

実施例 1～4 および比較例 1～4

攪拌機、窒素ガス導入口、温度計および冷却器を付した四ツロフラスコに、トルエンの 500 部および n-ブタノールの 500 部を仕込み、昇温させて 100℃になつた時点で、第 1 表に示されるような混合物を 4 時間かけて滴下し、その後も同温度に 10 時間保持して重合を行ない、目的とする共重合樹脂を得た。

ここに得られたそれぞれの樹脂についての M_n およ

び T_g を測定した結果、同表にまとめて示す。

ン類または n-ブタノールもしくは i-ブタノールの如きアルコール類を用い、アソビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルパーオキシド (BPO)、 i-ブチルパーエンソニート (TBPOB) または i-ブチルパーオクトニート (TBPO) などの如き公知慣用のラジカル発生剤の存在下に重合せしめるのがよい。

かくして得られる共重合樹脂は適当なシンナーで希釈してそのままクリヤー塗料として使用することもできるし、さらに必要に応じて顔料、塗料用添加剤および／または繊維系化合物を併用した形でラッカー型塗料として使用することもできる。

ここにおいて、耐シンナー性、乾燥性、硬度および可撓性をレベルアップさせる目的のためには硝化繊やセルロース・アセテート・ブチレートの如き繊維系化合物を、また機械的物性のレベルアップのためには可塑剤またはポリエスチル樹脂を、さらにハジキ防止、耐候性およびレベリング性を一層向上せしめるためには消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤または酸化防止剤などの如き公知慣用の塗料用添加剤を慣用量で使用すればよい。

び T_g を測定した結果、同表にまとめて示す。

次いで、それぞれの共重合樹脂の 100 部に対して「アルペースト 1109 MA」〔東洋アルミニウム㈱製のアルミニウム・ペースト；不揮発分 = 65%〕の 10 部および「NC 1/4 秒 LIG」〔旭化成工業㈱製のニトロセルロース；不揮発分 = 70%〕の 7.2 部を別別に加えて分散せしめたのち、酢酸エチル／n-ブタノール／ブチルセロソルブ = 40/40/20 (重量比) なる組成のシンナーで希釈して各種の塗料を調整した。

かかるのち、それぞれの塗料をエアースプレーで膜厚が 15 μm となるようにポリスチレン板に各別に塗装し、60℃で 30 分間焼付けを行なつた。

それから常温に 3 日間放置せしめて得られたそれぞれの塗膜について性能の評価を行なつた処を、併せて同表にまとめて示す。

第1表

	実施例				比較例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
樹合物組成物	メタクリル酸	10	50	50		5	50	10	50
	フマル酸				50				
	メタルメタクリレート	800	650	750	650	800	450	700	750
	ステレン	50		100	100	50	100	50	100
	ヒープタルメタクリレート	90	100		150	90	200		
	ラクリルメタクリレート			50		57		240	50
	ヒープタルメタクリレート		150	50			200		50
	BPO			3		3	3	3	0.5
	TBPB			2		2	2	2	0.5
樹脂の特性値	不揮発分(%)	50.1	50.5	49.7	50.8	50.5	50.0	49.8	50.5
	粘度	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₂	Z	X-Y ²	Z ₀
	数平均分子量	25,000	25,000	25,000	24,000	24,000	25,000	24,000	60,000
	ガラス転移点(℃)	90	84	88	92	88	95	45	88
	耐可塑剤移行性		◎			△	×	×	—
	RCA摩耗性(回数)	105	90	95	93	80	60	50	—
	メタノール・ラビング(回数)	40	45	55	52	20	15	30	—
	付着性	ポリスチレン樹脂成形物		◎		◎	×	◎	—
	ABS樹脂成形物		◎			◎	◎	◎	—
備考								スプレーできず	

(注) ◎ …… 非常にすぐれる

○ ……すぐれる

△ ……普通

× ……不可

〔発明の効果〕

本発明の歯科用樹脂組成物は、第1表の結果からも明らかのように、付着性にもすぐれるほか、耐可塑剤移行性、耐摩耗性および耐アルコール性にもすぐれた歯膜を与えるものであり、したがって本発明に従えばこれらの諸性能のバランスがとれた望ましいプラスチック歯科を提供することができるものである。

代理人弁理士高橋勝利